Beiträge zur Kenntnis

des

PSEUDOCUMOLS

von

Eugen Herzfeld.

BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DES PSEUDOCUMOLS.

Von der kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines **Doktors der technischen Wissenschaften** (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

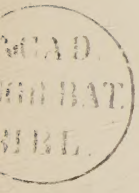
Vorgelegt von

Eugen Herzfeld

aus Nagybecskerek.

Referent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. W. Muthmann.



Tag der mündlichen Prüfung: **13. Januar 1908.**

München 1908.

Druck der Münchener Verlagsdruckerei (A. Spuller).

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0012

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der kgl. Technischen Hochschule zu München begonnen und daselbst zu Ende geführt.

An dieser Stelle möchte ich nicht verfehlen, Herrn Prof. Dr. G. Schultz für die so überaus liebenswürdige Ueberlassung des Materials, für das stets bekundete rege Interesse, und die wertvollen Ratschläge meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Vielen Dank schulde ich auch Herrn Privatdozenten Dr. Weber für seine krystallographischen Untersuchungen.

Inhalts-Uebersicht.

Seite

Einleitung 9

Pseudocumolsulfosäure 12

Chlorid und Amid der Pseudocumolsulfosäure 16

Pseudocumol aus Pseudocumolsulfosäure . . 17

Herstellung des Pseudocumols aus der Pseudocumolsulfosäure 18

Chlorderivate des Pseudocumols 21

Monochlorpseudocumol 21

Trichlorpseudocumol 22

Nitroderivate des Pseudocumols 23

Monitropseudocumol 23

Dinitropseudocumol 28

Trinitropseudocumol 30

Amido- und Azoderivate des Pseudocumols . . 35

Pseudocumidin 35

Diaminopseudocumol 36

Triaminopseudocumol 37

Hydrazopseudocumol und Azopseudocumol . 38

Azoxypseudocumol 38

Versuch zu einer Semidinumlagerung des Hydrazopseudocumols 39

Ueber die neben Pseudocumolsulfosäure gefundenen festen Sulfosäuren 40

Zusammenfassung 43

Nachtrag 44

Einleitung.

J. Fritzsche[1]) beobachtete im Jahre 1838, dass das aus dem Steinkohlenteer hergestellte Cumol nicht mit dem Isopropylbenzol (aus Cuminsäure) identisch ist, sondern aus einem Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen Substanzen besteht, von denen die eine durch Pikrinsäure abscheidbar und schwerer als Wasser ist. Der mit Pikrinsäure nicht verbindbare Teil hatte einen Siedepunkt von 164°.

Aus dem mit Pikrinsäure sich verbindenden Teil haben Pelletier und Walter[2]) einen bei 150° siedenden Kohlenwasserstoff, das Retinyl, isoliert.

Bald darauf haben Gerhardt und Cahours[3]) in dem mit Pikrinsäure sich nicht verbindenden Teil einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_9 H_{12}$ gefunden, der bei 144° C siedete. Nach ihrer Angabe soll dieser Körper Cumol sein. Cahours fand die obigen Kohlenwasserstoffe auch im Holzgeist[4]); er untersuchte die einzelnen Fraktionen, besonders die bei 164—168° übergehenden Anteile und fand, dass in diesen ein Kohlenwasserstoff enthalten ist, welcher

[1]) Zeitschrift für Chemie 200.
[2]) Berzelius Jahrb. XIX. 608. (1838).
[3]) Ann. **38**, 95, (1841).
[4]) Ann. **76**, 286, (1850).

genau die Dampfdichte des Cumols hat, also der Formel $C_9 H_{12}$ entspricht. Er fand aber, dass sich dieser Körper sowohl von Cumol, wie auch von Mesitylen unterscheidet, und nannte ihn daher Pseudocumol.

Warren de la Rue und Hugo Müller[5]) haben im Erdöl die Gegenwart des Pseudocumols und seiner Homologen nachgewiesen. Später haben es Beilstein und Kögler[6]) im Steinkohlenteer neben Mesitylen gefunden.

C. Engler[7]) hat in den Erdölen ein Gemisch von Pseudocumol und Mesitylen durch Nitrierung nachgewiesen, und ist es ihm auch gelungen, die dabei erhaltenen Trinitrokörper zu trennen.

Von Fittig und Ernst wurde das Pseudocumol synthetisch aus Bromxylol mit Methyljodid und Natrium hergestellt[8]). Ferner haben sie es auf dieselbe Weise aus Para- und Metaxylol erhalten.

Jannasch ist es gelungen, das Dibromtoluol mit Methyljodid und Natrium in Pseudocumol umzuwandeln[9]).

Cumol wurde von Gerhardt und Liès-Bodart[10]) durch Erhitzen ihres aus Camphersäure gewonnenen Phorons ($C_9 H_{14} O$) mit Phosphorsäureanhydrid erhalten.

O. Jacobsen hat denselben Körper aus Aceton-Phoron ($C_9 H_{14} O$) mit Chlorzink oder Phosphorpentoxyd[11]) dargestellt. Diese Angaben scheinen jedoch

---

[5]) Jahresb. 1856, 606.
[6]) Ann. **137**, 317.
[7]) B. **18**, 2234.
[8]) Ann. **140**, 303.
[9]) Ann. **151**, 257.
[10]) Ann. **72**, 294.
[11]) B. **10**, 855.

nicht einwandfrei zu sein, denn Baeyer[12]) hat weder nach der einen, noch nach der anderen Methode diesen Körper erhalten können.

Friedel und Crafts[13]) haben das Pseudocumol aus Toluol mit Methylchlorid und Chloraluminium dargestellt.

Endlich ist es O. Jacobsen[14]) gelungen, das Pseudocumol in der Weise aus dem Steinkohlenteer zu gewinnen und von Mesitylen zu trennen, dass er die bei 160—170° siedende Fraktion des Steinkohlenteeröls sulfurierte.

Dabei beobachtete er, dass neben der nicht krystallisierbaren Mesitylensulfosäure sich die Sulfosäure des Pseudocumols in Krystallen abscheiden lässt.

Bei der Nachprüfung dieses Verfahrens wurde beobachtet, dass die Angaben von O. Jacobsen insofern nicht einwandfrei sind, als man nach dem von ihm beschriebenen Verfahren keine reine Pseudocumolsulfosäure erhält, sondern zunächst ein Gemenge von ihr mit andern noch nicht untersuchten Sulfosäuren.

Erst durch weitere Reinigung des von O. Jacobsen erhaltenen Gemisches von festen Sulfosäuren ist man imstande reine Pseudocumolsulfosäure und daraus durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf reines Pseudocumol zu erhalten.

Mit dem auf diese Weise rein dargestellten Kohlenwasserstoff sind die folgenden Versuche angestellt.

[12]) Ann. **140**, 303.
[13]) A. ch. **6**, 1, 461.
[14]) A. **184**, 198.

Experimenteller Teil.

I.

Pseudocumolsulfosäure.

Die Herstellung der Pseudocumolsulfosäure beschreibt O. Jacobsen in folgender Weise.

„Aus 10 kg des hauptsächlich aus Xylolen bestehenden bei 140—180° C überdestillierten Teeröls, werden durch sorgfältige Fractionierung, Schütteln mit Natronlauge, Behandeln mit wenig Schwefelsäure und schliesslich wiederholte fractionierte Destillation 540 ccm = 473 g Teercumol erhalten, welches vollständig zwischen 160—168° C überging.

Beim Schütteln desselben mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Schwefelsäure, (sp. Gew. = 1,83) trat mässige Erwärmung ein. Die Einwirkung wurde schliesslich durch Erhitzen auf dem Wasserbade auf 80—90° unterstützt. 390 ccm der Kohlenwasserstoffe werden dabei von der Schwefelsäure aufgenommen. Der ungelöste Rest hielt noch fast 30 ccm bei wiederholtem Schütteln mit H_2SO_4 sich lösender Kohlenwasserstoffe zurück.

Zu der schwefelsauren Lösung jener 390 ccm Kohlenwasserstoffe wurden allmälig und unter Abkühlen

180 ccm Wasser gesetzt. Die nach 24 Stunden getrennte, untere, fast ungefärbte Schicht bestand aus 510 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,64. An Sulfosäuren enthielt sie nur so wenig, dass die ganze Masse nicht mehr als 18,5 g Baryumsalz (circa 10 ccm der Kohlenwasserstoffe entsprechend) gegeben haben würde. Der oberen braunen Schicht, welche aus der Luft Feuchtigkeit anziehend an der Oberfläche krystallinisch zu erstarren begann, wurden noch 120 ccm Wasser zugesetzt. Darauf nach zwei Tagen ist eine feste Sulfosäure ausgeschieden nebst der flüssigen Mutterlauge."

Sowohl die feste, wie die flüssige Sulfosäure wurden von ihm untersucht und nach seinen Behauptungen soll die feste Sulfosäure mit der Pseudocumolsulfosäure, die flüssige mit der Mesitylensulfosäure identisch sein.

Bei der Nachprüfung obigen Verfahrens zeigte es sich, dass die aus den erwähnten Sulfosäuren abgespaltenen Kohlenwasserstoffe nicht reines Pseudocumol, beziehungsweise reines Mesitylen sind, sondern aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen bestehen.

Durch Nitrierung der letzteren kann man sich von dieser Tatsache leicht überzeugen, wenn man daneben reines Pseudocumol oder reines Mesitylen nitriert.

Um einen sicheren Anhaltspunkt zu haben, wurde das Ausgangsprodukt wie folgt vorbereitet.

Circa 20 Liter Rohcumol, welches von Inden, Cumaron und anderen mit Schwefelsäure verharzbaren Körpern befreit war, wurde in Anteilen von 1 Liter mit einer Hempel'schen Kolonne vorsichtig fractioniert.

Die zwei Hauptfractionen 160—165° und 165—170° wurden zur Sulfurierung verwendet, die folgendermassen ausgeführt wurde.

540 ccm = 573 g Cumol vom Siedepunkt 160 bis 165° wurden mit 640 ccm Schwefelsäure (sp. Gewicht = 1,84) unter starkem Rühren, allmählich ohne abzukühlen versetzt. Nach einer Stunde wurde das Gemisch, unter fortwährendem starken Rühren auf dem Wasserbade auf 90° erhitzt und bei dieser Temperatur $2^1/_2$—3 Stunden gehalten. Darnach wurde das Gemisch sich selbst überlassen, worauf sich zwei Schichten bildeten. Die untere bestand aus 470 ccm in Schwefelsäure gelöstem Kohlenwasserstoff, die obere Schicht hingegen aus 69 ccm ungelöstem Kohlenwasserstoff, welcher abgehoben wurde. Der Rückstand davon wurde mit 210 ccm Wasser sehr vorsichtig, um das Erwärmen zu vermeiden, versetzt. Nach 24stündigem Stehen hatten sich zwei Schichten abgeschieden; die untere bestand aus 437 ccm Schwefelsäure vom sp. Gewicht = 1,646. Zur oberen dunkelbraunen Schicht wurden allmählich 120 ccm Wasser zugefügt, worauf nach 4tägigem Stehen sich 365 g rohe Pseudocumolsulfosäure abgeschieden hätten. Diese wurden durch ein säurefestes Tonfilter von der Mutterlauge befreit; letztere teilte sich nach 48 Stunden in zwei Schichten. Die untere gelbe Schicht bestand aus 84 ccm Schwefelsäure vom sp. Gewicht = 156; die obere Schicht wog 669 g. Es war die unkrystallisierbare Sulfosäure.

Die Fraktion 165—170° gab bei der Sulfuration eine etwas bessere Ausbeute von fester roher Pseudocumolsulfosäure als die bei 160—165° siedende

Fraktion. Z. B. lieferten 1080 ccm von der Fraktion 165—170 nach der obigen Sulfuriermethode 1035 g feste krystallinische Sulfosäure.

Die so erhaltene feste rohe Pseudocumolsulfosäure wird nun in der Weise leicht rein hergestellt, dass man sie in heissem Wasser auflöst und langsam krystallisieren lässt.

Bei der Herstellung der reinen Sulfosäure soll man auf folgendes achten. Die rohe Sulfosäure soll mit wenig Wasser zu einem nicht allzu dicken Brei vermischt und dann so lange erhitzt werden, bis alles in Lösung geht. Diese soll heiss durch Glaswolle filtriert und dann sich selbst überlassen werden. Wenn nach einiger Zeit eine beträchtliche Menge der Krystalle abgeschieden ist, so soll die Mutterlauge davon abgegossen werden. Die Krystalle werden getrocknet. Sie sind an der Luft beständig. Die Mutterlauge soll dann auf dem Wasserbade wieder etwas eingedampft und sich selbst überlassen werden, worauf abermals nach einiger Zeit sich Krystalle abscheiden. Wenn keine grösseren, sondern kleine blättrige Krystalle sich abscheiden, so ist das ein Zeichen, dass keine Pseudocumolsulfosäure mehr vorhanden ist, sondern die Sulfosäure eines anderen Bestandteils des Gemenges auskrystallisiert.

Eine wässerige nicht allzu konzentrierte heisse Lösung der Sulfosäure gibt nach 7—8 tägigem Stehen sehr grosse, schön ausgebildete, fast farblose Krystalle, welche auf einen einheitlichen Körper deuten. Unter diesen Krystallen fanden sich solche von 4—10 mm Länge. Um zu sehen, ob diese sich vergrössern lassen wurde ein Krystall über Schwefelsäure vorsichtig wach-

sen gelassen. Nach 2 Wochen hatte sich ein Krystall mit quadratischer Grundfläche von 4,5 cm Länge und Breite, und 1,5 cm Dicke gebildet, dessen Gewicht 56 g betrug. Die Form der erhaltenen Krystalle schien regulär zu sein. Nach der Untersuchung des Herrn Dr. Weber ergab sich jedoch, dass es rhombische Prismen mit optisch negativem Charakter sind. Die Krystalle sind in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Der Schmelzpunkt beträgt 110° C.

Zur Identifizierung der Sulfosäure sind folgende Versuche angestellt worden:

1. Chlorid und Amid der Pseudocumolsulfosäure.

10 g schön krystallisierte Pseudocumolsulfosäure wurden in festem Zustande, ohne sie zu pulverisieren in kleinen Anteilen mit Phosphorpentachlorid gemischt. Bei jedem Zusatz trat eine heftige Reaktion ein. Nach Zugabe der ganzen Menge wurde das Reaktionsgemisch gelinde auf dem Wasserbade erhitzt und sodann in viel kaltes Wasser gegossen, worauf sich ein krystallinischer Körper abschied. Dieser wurde mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und schliesslich aus Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Säurechlorid[15]) bildet farblose, glänzende bei 61—62° schmelzende Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol hingegen leicht löslich sind. Die Ausbeute betrug 3,5 g.

Das Pseudocumolsulfosäurechlorid wurde weiter verarbeitet. 1 g wurde in einer Reibschale mit konzentriertem Ammoniak verrieben, worauf Reaktion

[15]) Radloff, Ber. 11, 32.

eintrat. Der entstandene Körper bestand nach dem Umkrystallisieren aus kleinen monoklinen Prismen vom Schmelzpunkt 181° C.

Das Pseudocumolsulfochlorid wurde von Hintze[16]) und von O. Jacobsen[17]) dargestellt und besass denselben Schmelzpunkt.

2. Pseudocumenol aus Pseudocumolsulfosäure.

Pseudocumenol wurde zuerst von Reuter[18]) aus pseudocumolsulfosaurem Kalium und Kali, von Liebermann und Kostanecki[19]) aus salzsaurem Aminopseudocumol mit salpetriger Säure hergestellt. Nach den Angaben von Wallach und Heusler[20]) ist das Pseudocumenol mit Wasserdampf flüchtig und bildet feine Nadeln, die bei 71°—72° C schmelzen.

50 g Pseudocumosulfosäure wurden mit 100 g Aetzkali zusammengeschmolzen. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in Wasser gelöst und angesäuert, worauf sich ein Oel abschied, welches mit Wasserdampf überging. Dabei wurden feine Nadeln vom Schmelzpunkt 71° erhalten.

Die Ausbeute betrug 28 g.

---

[16]) Ann. **235**, 185.
[17]) B. **19**, 2514.
[18]) B. **11**, 29.
[19]) B. **17**, 2976.
[20]) Ann. **243**, 234.

II.

Herstellung des Pseudocumols aus der Pseudocumolsulfosäure.

Die Abspaltung des Kohlenwasserstoffs aus der Sulfosäure wurde zuerst durch Destillieren des Ammoniumsalzes versucht. Diese Methode führte aber zu sehr geringen Ausbeuten, weshalb die Abspaltung direkt aus der freien Säure mit überhitztem Wasserdampf angewandt wurde.

Bei diesen Versuchen zeigte sich, dass man nur unter einer ganz bestimmten Bedingung zu guten Ausbeuten gelangen kann. Diese besteht darin, dass man die krystallisierte Sulfosäure bis zum Schmelzen und zur beginnenden Zersetzung erhitzt und dann auf 250° erhitzten Wasserdampf einleitet. Nun tritt die Zersetzung rasch ein, und fast die ganze Menge des abgespaltenen Kohlenwasserstoffs geht schnell über. Sobald der Inhalt des Kolbens zu schäumen anfängt, stellt man die Dampfzufuhr ab, denn sonst gehen auch schwarze Zersetzungsprodukte mit über. Ohne diese Massregeln, kann man sogar nach langem Destillieren nur sehr geringe Ausbeuten erhalten. Die Resultate waren folgende: 1 kg rohe feste Sulfosäure gab 400 g gut krystallisierte Sulfosäure. Hieraus wurden 167 g Kohlenwasserstoff (nicht ganz reines Pseudocumol) abgespalten. Aus 1080 ccm Teeröl vom Siedepunkt 165—170°

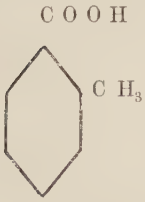
wurden 1035 g feste Sulfosäure erhalten, welche dann 410 g krystallisierte reine Sulfosäure gaben. Aus diesen 410 g wurden 150 g chemisch reines Pseudocumol erhalten.

Der reine Kohlenwasserstoff siedete bei 712 mm Ba. bei 166° und hat bei 18° ein spezifisches Gewicht 0,877.

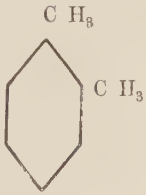
0,2136 g Substanz gaben 0,7087 g CO_2 0,042 g H_2O.

Berechnet für C_9H_{12}	Gefunden
C 90,00 Prozent	90,53 Prozent
H 10,00 „	11,06 „

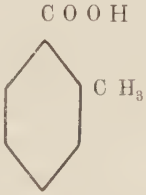
Durch Oxidation des Pseudocumols mit erwärmter Salpetersäure waren bisher die einbasische Xylylsäure, die einbasische p—Xylylsäure und die zweibasische Xylidinsäure erhalten worden:



Xylylsäure.

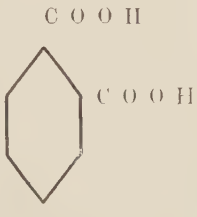


p—Xylylsäure.



Xylidinsäure.

Oxidiert man jedoch Pseudocumol mit Chromsäure in Eisessig, so geht sie in die dreibasische Trimellithsäure:



über, welche von Krinos[21]) aus Xylidinsäre mit Kaliumgermanganat und von Schreder[22]) aus Colophonium und Salpetersäure dargestellt wurden.

Bei der Oxidation des Pseudocumols zu Trimellithsäure, wurde wie folgt, verfahren.

Man löste 10 g Pseudocumol in 50 g Eisessig, trug langsam 33 g feste Chromsäure in kleinen Portionen ein und kochte ca. zwei Tage am Rückflusskühler bis die Lösung rein grün gefärbt war. Hierauf wurde der grösste Teil des Eisessigs abdestilliert und der Rest in Wasser gegossen, wobei sich ein weisser Niederschlag abschied. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde letzterer mit Soda gelöst und aus dieser Lösung mit Salzsäure eine Säure in Flocken abgeschieden, welche sich aus heissem Wasser umkrystallisieren liess. Sie bildete bei 217° schmelzende Nadeln und zeigte alle Eigenschaften der Trimellithsäure.

Bei der Analyse ergab sie folgende Zahlen:

0,1214 g gaben 0,2291 g CO_2 und 0,0320 g H_2O

Berechnet für $C_6H_3(CO_2H)_3$	Gefunden
C 51,43 Prozent	51,52 Prozent
H 2,86 „	2,96 „

Die Ausbeute betrug aus 10 g Kohlenwasserstoff 4 g Säure.

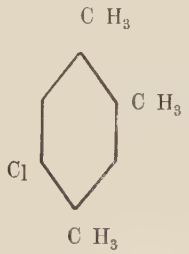
[21]) B. **10**, 1499.
[22]) Ann. **172**, 94.

III.

Chlorderivate des Pseudocumols.

1. Monochlorpseudocumol.

Monochlorpseudocumol von der Formel



wurde von S. Haller[23]) aus Pseudocumidin durch Austausch der Aminogruppe gegen Chlor und von Wallach und Heusler[24]) aus Pseudocumolpiperidid und concentrierter Salzsäure hergestellt.

Derselbe Körper entsteht leicht durch direkte Chlorierung des Pseudocumols. Zu diesem Behuf wird Chlor so lange in den Kohlenwasserstoff in der Kälte und im Dunkeln eingeleitet, bis die Gewichtszunahme den Eintritt eines Chloratoms anzeigt. Das Reaktionsprodukt wird hierauf mit Wasser gewaschen, getrocknet und einer Destillation in Vacuum unterworfen. Anfangs geht noch etwas unveränderter Kohlenwasserstoff über, bei 127—130° und 20 mm Druck destilliert ein farb-

[23]) B. **18**, 93.
[24]) Ann. **243** , 234.

loses Oel über, das in der Vorlage sofort zu schönen, glänzenden Blättchen erstarrt. Diese werden getrocknet, und aus Alkohol umkrystallisiert. Der bei 70° liegende Schmelzpunkt stimmt mit dem des nach den früheren Verfahren hergestellten Monochlorpseudocumols überein.

0,1367 g Substanz gaben 0,1245 g AgCl = 0,0308 g Cl.

Berechnet für $C_6 H_2 (CH_3)_3$ Cl.	Gefunden
Cl 22,72 Prozent.	Cl 22,55 Prozent.

2. Trichlorpseudocumol.

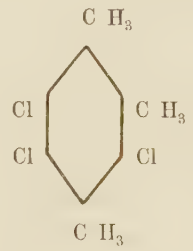
Das Trichlorpseudocumol war noch unbekannt. Es wurde in folgender Weise dargestellt:

10 g Pseudocumol wurden im Dunkeln unter Eiskühlung so lange chloriert, bis die ganze Menge erstarrte, und kein Salzsäuregas mehr auftrat. Die erhaltene krystallinische Masse wurde ohne auszuwaschen auf dem Tonteller von Oel befreit und aus Alkohol umkrystallisiert. Dabei wurden schöne glänzende bei 197° C schmelzende Nadeln erhalten, welche die Zusammensetzung eines Trichlorpseudocumols besassen.

0,1750 g Substanz gaben 0,3383 g AgCl = 0,0837 g Cl.

Berechnet für $C_6 (CH_3)_3 Cl_3$	Gefunden
Cl 47,76 Prozent	Cl 47,53 Prozent

Der Körper besitzt folgende Formel:



Die Ausbeute betrug 9,5 g.

IV.

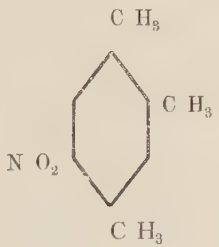
Nitroderivate des Pseudocumols.

1. Monitropseudocumol.

Die drei isomeren Mononitropseudocumole sind bekannt.

L. Schaper[25]) erhielt durch direktes Nitrieren des synthetisch dargestellten Pseudocumols mit starker Salpetersäure ein bei 71° schmelzendes und bei 265° siedendes Nitropseudocumol, welches durch Reduktion in das gewöhnliche, jetzt technisch verwendete, bei 61° schmelzende Pseudocumidin überging.

Diesem Nitropseudocumol kommt die Konstitution:

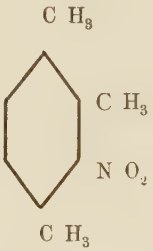


zu.

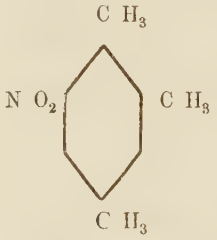
Die beiden diesem Nitropseudocumol isomeren der Theorie nach noch möglichen Verbindungen wurden von Friedrich Mayer[26]) und E. Edler[27]) dargestellt

[25]) Zeitschr. für Chemie 1867, 12.
[26]) B. **20**, 972.
[27]) B. **18**, 629.

Das bei 30° schmelzende Nitropseudocumol von Mayer besitzt die Konstitution:



Das Nitropseudocumol von Edler vom Schmelzpunkt 20° hat die Konstitution:



Nachdem wie oben gezeigt ist, aus Steinkohlenteer mit Hilfe der gut krystallisierten Sulfosäure reines Pseudocumol hergestellt werden kann, war zu konstatieren, ob aus diesem Kohlenwasserstoff durch direkte Nitrierung in guter Ausbeute reines Mononitropseudocumol erhalten werden konnte, welches mit dem Nitrokörper Schapers identisch sein musste.

Bei dieser Gelegenheit konnte dann auch festgestellt werden, ob das Pseudocumol bei der Einwirkung von Salpetersäure Substanzen liefert, welche die Nitrogruppe in den Seitenketten enthalten, wie sie Konowalow[28]) verschiedentlich und besonders auch bei

[28]) Ber. **28**, 1862.

der Nitrierung des dem Pseudocumol isomeren Mesitylens beobachtet hat.

Zur Darstellung des Mononitropseudocumols wurde zuerst nach dem Verfahren von Schaper durch Nitrieren des Kohlenwasserstoffs mit roher Salpetersäure gearbeitet. Dieses Verfahren lieferte ziemlich schlechte Ausbeute, da viel Kohlenwasserstoff unverändert bleibt. Letzterer liess sich leicht durch Destillation von dem bei 265° übergehenden Nitrokörper (Schm. 71°) trennen.

Um eine bessere Ausbeute an diesem Nitrokörper zu erzielen, wurde hierauf das von G. Schultz und J. Flachsländer[29]) bei der Nitrierung von Aethylbenzol angewandte Verfahren eingeschlagen, welches darin besteht, dass man den Kohlenwasserstoff mit einem Gemenge von 1100 g Salpetersäure von 45° (= 1,455 spec. Gew.) und 1435 g Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,842 behandelt. Auch bei diesem Verfahren blieb trotzdem die Temperatur längere Zeit auf 40° gehalten und tüchtig gerührt wurde, viel Kohlenwasserstoff unverändert, während bei 50° neben dem mit Wasserdampf flüssigen Mononitropseudocumol ein mit Wasserdampf nicht flüchtiger Nitrokörper entstanden war.

Aus diesen Versuchen ging hervor, dass das Pseudocumol sich schwerer nitrieren lässt als das Aethylbenzol und wurde demnach das Verfahren mit Nitriersäure so abgeändert, dass eine möglichst starke Salpetersäure verwendet und die Nitriersäure sehr langsam zu dem Kohlenwasserstoff gegeben wurde.

Das Nitriergemisch blieb ziemlich kalt (unter 20°) und wurde recht lange gerührt.

[29]) J. p. Chem. N. F. **66**, 153.

Unter Einhaltung dieser Bedingungen erhält man eine gute Ausbeute an Nitropseudocumol, ohne dass Kohlenwasserstoff unverändert bleibt und Dinitrokörper sich bildet. Die Einzelheiten des Verfahrens sind folgende:

Man stellt eine Nitriersäure aus 500 g Salpetersäure (1,509 spec. Gew.) und 750 g Schwefelsäure (1,828 spec. Gew.) her und lässt davon 87 g im Laufe von fünf Stunden unter stetem sehr raschem Umrühren zu 30 g Pseudocumol hinzutropfen indem man dafür sorgt, dass die Temperatur des Nitriergemisches nicht über 20° steigt.

Es wird dann unter fortwährendem Kühlen noch weiter gerührt, bis die anfängliche Gasentwicklung aufgehört hat. Das Nitriergemisch wird sodann vorsichtig in Eiswasser gegossen und hierauf das sich ausscheidende halbfeste Produkt nach Waschen mit Soda mit Wasserdampf übergetrieben. Wenn die Operation regulär verlaufen ist, findet sich im Destillat kein unveränderter Kohlenwasserstoff und im Rückstand kein nichtflüchtiger Nitrokörper.

Im besten Falle wurde eine Ausbeute von 37,5 Mononitropseudocumol aus 30 g Pseudocumol (= 92 Proc. der Theorie) erhalten.

In dem oben genannten Rezept ist ein grosser Ueberschuss an Salpetersäure, nämlich das Doppelte der theoretischen Menge zur Anwendung gekommen. Selbst wenn man die Menge an Salpetersäure noch erheblich vermehrt und sogar auf das Vierfache an theoretischer Menge steigert, erhält man unter Einhaltung der obigen Bedingungen der Abkühlung, langsamem Zutropfen und raschem Rühren nur Mononitrokörper.

Der wie oben dargestellte Nitrokörper ist mit dem Mononitropseudocumol von Schaper identisch.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1032 g Substanz gaben 0,2467 g CO_2 und 0,0646 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$	Gefunden
C 65,45 Prozent	65,23 Prozent
H 6,66 „	6,96 „

Versuche, wie sie Konowalow anstellte, um Kohlenwasserstoffe in der Seitenkette zu nitrieren (Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr bis 110°, Nitrieren in Eisessiglösung) führten bei Pseudocumol trotz mannigfachen Abänderungen zu keinem Resultat. Auch bei der Wiederholung der Konowalow'schen Versuche mit Mesitylen wurden nur negative Resultate erhalten.

Bei der Oxidation mit Chromsäure in Eisessig geht das Nitropseudocumol in die bisher noch unbekannte Nitrotrimellithsäure über.

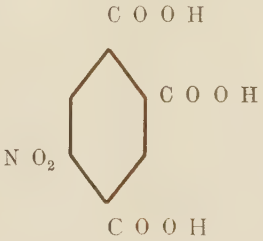
5 g Mononitropseudocumol wurden in 30 ccm Eisessig gelöst, allmählich mit 12 g krystallisierter Chromsäure versetzt und einige Tage gekocht, bis das Gemisch eine intensiv dunkelgrüne Farbe angenommen hatte. Hierauf wurde der grösste Teil des Eisessigs abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, der abgeschiedene grüne Niederschlag ausgewaschen mit Soda aufgenommen und die Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt, worauf sich eine Säure abschied. Diese wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert und bildete dann lange glänzende Nadeln, welche bei 175° C schmelzen.

Die Analyse des Körpers gab folgende Resultate:

0,1083 g Substanz ergaben 0,1667 g CO_2 und 0,0202 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_2(CO_2H)_3NO_2$		Gefunden
C	42,35 Prozent	42,00 Prozent
H	1,97 „	2,15 „

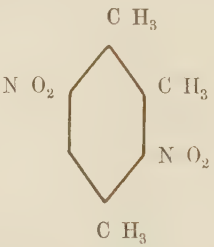
Die Säure war demnach Nitrotrimellithsäure von der Formel



Die Ausbeute betrug 2,8 g.

2. Dinitropseudocumol.

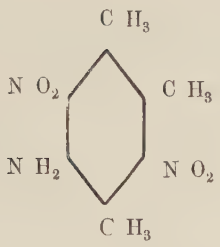
Von den drei der Theorie nach möglichen Dinitropseudocumolen war bisher nur das 1., 2., 4. — Trimethyl — 3., 6., Dinitrobenzol



bekannt, welches nach Nietzki und Schneider[30]) durch Eliminieren der Amidogruppe aus dem Dinitropseudocumidin[31])

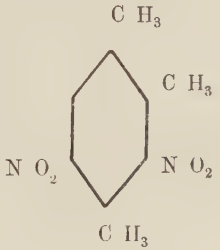
[30]) B. **27**, 1429.

[31]) Auwers, Ber. **18**, 2661.



entsteht.

Nitriert man das oben beschriebene Mononitropseudocumol weiter, so erhält man ein neues Dinitropseudocumol, welches wahrscheinlich die Konstitution



besitzt.

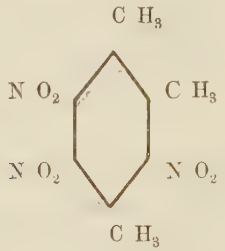
Zur Darstellung dieses Körpers werden 5 g Mononitropseudocumol mit einem Ueberschuss von Nitriersäure einen halben Tag in der Kälte gerührt. Der so entstandene feste Körper wird durch Glaswolle von der Nitriersäure getrennt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, woraus er in schwach gelblichen bei 171—172° schmelzenden Nadeln erhalten wird.

0,0956 g gaben 0,0128 g N.

Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_4$	Gefunden
N 13,33 Prozent	13,45 Prozent

3. Trinitropseudocumol.

Das Trinitropseudocumol



wurde von Fittig und Laubinger zuerst hergestellt[32]) indem sie Pseudocumol in ein Gemenge von 2 Tl. Schwefelsäure und 1 Tl. rauchender Salpetersäure tropfen liessen und gelinde erwärmten. Die folgenden Versuche wurden mit Mononitropseudocumol und aus Sulfosäure hergestelltem reinem Pseudocumol angestellt.

10 g Mononitropseudocumol gaben beim Erhitzen mit Nitriersäure unter Rühren bei 90° 18 g Trinitropseudocumol (87 Prozent der theoretischen Menge).

Ferner wurden 50 g reines Pseudocumol nitriert, die Ausbeute an Trinitropseudocumol betrug 87 g (82 Proz. der Theorie).

Der so erhaltene Trinitrokörper (Schm. 185°) war mit dem von Fittig und Laubinger erhaltenen Trinitropseudocumol identisch.

Es wurde nun versucht, diesen Nitrokörper zu einer Säure zu oxidieren. Er erwies sich jedoch als derartig beständig, dass alle Versuche der Oxydation fehlschlugen.

Im Einzelnen sei folgendes angegeben.

[32]) Ann. **151**, 261.

a. Oxidation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

5 g reines Trinitropseudocumol wurden in einen $^1/_2$ Liter fassenden Rundkolben gebracht und mit 40 g fein gepulvertem Kaliumbichromat gut vermischt; darauf wurde ein abgekühltes Gemisch von 60 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser zugegossen. Nachdem das Gemisch gut durchgeschüttelt war, wurde lange (im Ganzen 186 Stunden) gekocht, ohne dass das Gemisch sich richtig grün färbte. Bei Zusatz von Wasser schied sich ein weisser Niederschlag aus. Er war, wie die Untersuchung ergab, das unveränderte Trinitropseudocumol und betrug 4,6 g. Der Niederschlag wurde mit Soda gekocht, aber die Sodalösung gab mit verdünnter Salzsäure keinen Niederschlag, es war also keine Säure entstanden.

b. Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung.

Es wurde versucht diese obigen 4,6 g in Eisessig mit Chromsäure zu oxydieren. Das Gemisch von Trinitrokörper, Eisessig und Chromsäure wurde 48 Stunden am Rückflusskühler gekocht, darauf der überschüssige Eisessig abdestilliert. Der Rückstand wurde dann mit Wasser versetzt. Der abgeschiedene Körper war Trinitropseudocumol (4 g); von irgend einer Säure war keine Spur zu finden. So wurden also 5 g Trinitropseudocumol 234 Stunden einer oxydierenden Wirkung ausgesetzt und trotzdem, abge-

sehen von 1 g Verlust, hatte sich dieser Körper nicht geändert.

c) Oxydation mit Salpetersäure.

Die übrig bleibenden 4 g wurden nun wie folgt weiter verarbeitet.

1 g wurde mit 10 ccm verdünnter Salpetersäure in einem 5 mm starkwandigen Bombenrohr eingeschlossen und erhitzt. Schon bei 150° C trat eine heftige Explosion ein. Endlich wurden 2 g mit rauchende Salpetersäure (1,502) gekocht. Nach eintägigem Kochen, unter fortwährenden Zusatz von frischer Salpetersäure, trat keine Aenderung ein.

d) Versuch zur Chlorierung des Trinitropseudocumols.

Bei den Oxydationsversuchen des Trinitropseudocumols ergab sich, dass dieser Körper gegen Oxydationsmittel sehr beständig ist. Deshalb wurde versucht, zunächst Chloratome in die Methylgruppen einzuführen, um dadurch leichter zu einer Säure zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurden folgende Versuche ausgeführt.

α) 2 g Trinitropseudocumol wurden in einem Ueberschuss von Eisessig gelöst, welcher im Dunkeln schon vorher mit trockenem Chlor gesättigt war (der Gehalt an Chlor war 4,75%). Diese Lösung wurde 1 Tag der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt. Das Reaktionsgemisch hatte sich etwas erwärmt, wodurch der Trinitrokörper in Lösung ging. Beim Abkühlen krystallisierte er wieder aus. Demnach blieben die 2 g unverändert. Die Ursache der erwähnten Erwär-

mung war die, dass das absorbierte Chlor am Licht den Eisessig chlorierte.

β) 2 g Trinitropseudocumol wurden in Eisessig gelöst und in eine mit Walter'schen Kühler und Einleitungsrohr versehene Reagensröhre gebracht. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und dabei fortwährend Chlor eingeleitet. Nach eintägigem Einleiten wurde der Eisessig abdestilliert, der Rückstand gut ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Die Substanz hatte den Schmelzpunkt des angewandten Körpers 185° C. Es blieben 1,8 g unverändert.

γ) Die obigen 1,8 g wurden auf 2 g ergänzt und genau in der obigen Weise unter Zusatz von etwas Jod, — Chlor eingeleitet. Das Endprodukt war wieder der unveränderte Trinitokörper mit wenig Verlust.

δ) Hier wurden auch 2 g chloriert, aber als Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff angewandt. Nach eintägigem Einleiten von Chlor unter Erhitzen wurde der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert. Der Rückstand war der unveränderte Trinitrokörper mit dem Schmelzpunkt 185° C.

ε) 2 g Trinitropseudocumol wurden in festem Zustande mit 2 g Phosphorpentachlorid zusammengebracht. Das Gemisch wurde zum Schmelzen erhitzt und dabei trockenes Chlor eingeleitet. Trotzdem blieb auch hier der Trinitrokörper unverändert.

ζ) 1 g Trinitrokörper in 10 g Sulfurylchlorid gebracht wurde in ein Rohr eingeschmolzen. Nach eintägigem Erhitzen auf 120°, dann auf 180° C schieden sich beim Erkalten im Rohr schöne messbare Krystalle ab. Sie hatten wieder den Schmelzpunkt 185° C.

In dieser Weise wurden messbare Krystalle aus dem Trinitropseudocumol erhalten. Die Messung derselben von Herrn Dr. Weber ausgeführt gab folgende Resultate.

„Die Krystalle sind prismatisch von nahezu hexagonalem Habitus, mit Basis. Wegen schlechter Reflektion war nur Schimmermessung möglich, welche einen Prismenwinkel von 63° ergab. Laut der optischen Untersuchung sind die Krystalle zweiachsig, rhombisch."

η) 1 g Trinitrokörper wurde in einem Rohr mit 2 g Phosphorpentachlorid eingeschmolzen und während drei Tagen auf 150° erhitzt. Nach dem Oeffnen der Röhre befand sich darin der unveränderte Trinitrokörper und etwas Zersetzungsprodukte. Der Verlust war 0,2 g.

ϑ) Nachdem die vorherigen Versuche nicht im Sonnenlicht ausgeführt wurden, war vielleicht vorauszusetzen, dass dieses die Ursache der Nichtchlorierbarkeit des Körpers sei. Deshalb wurde 1 g Trinitrokörper in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und im Sonnenlicht chloriert. Nach viertägiger Einwirkung, wobei die Lösung in lebhaftem Sieden gehalten wurde, blieb der Trinitrokörper unverändert. Die beschriebenen acht Versuche zeigen also, dass das Trinitropseudocumol auch gegen Chlor sehr widerstandsfähig ist.

V.

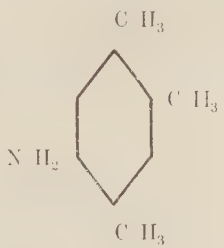
Amido- und Azoderivate des Pseudocumols.

1. Pseudocumidin.

Pseudocumidin haben Nölting und Forel[33]) sowie Hofmann[34]) beim Erhitzen von salzsaurem 1, 2, 4—Xylidin, oder 1, 4.2—Xylidin mit Holzgeist auf 300—320° C erhalten.

Schaper[35]) hatte es aus Mononitropseudocumol mit Zinn und Salzsäure hergestellt. Es entsteht dabei salzsaures Cumidin-Chlorzinn.

Mit Schwefelwasserstoff wird letzteres von Zinn befreit, und durch Ammoniak das Pseudocumidin



abgeschieden.

Weit schneller ging die Reaktion mit Zinnchlorür und Salzsäure vor sich. Die Ausbeuten waren in beiden Fällen sehr gut. Die Base wird aus der

[33]) B. **18**, 1680.
[34]) B. **15**, 2895.
[35]) Zentrablatt **1868**, 836.

alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf übergetrieben und bildet aus Wasser krystallisiert seideglänzende Nadeln, die bei 63° C schmelzen.

2. Diaminopseudocumol.

Das Diaminopseudocumol ist bisher noch nicht dargestellt worden. Es wurde aus dem oben beschriebenen Dinitropseudocomul durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhalten.

1,5 g Dinitropseudocumol wurde in 5 ccm Eisessig gelöst und mit 20 ccm Salzsäure (33%) versetzt. Zu dieser Lösung wurden 5 g Zinnspähne hinzugefügt und gekocht, worauf bald rötliche Färbung und Lösung des Zinns eintrat. Bei der Abkühlung schied sich ein Zinndoppelsatz krystallinisch ab. Nach dem Entfernen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Abdestillation des grössten Teils des Wassers im Kohlensäurestrom schied sich beim Erkalten das salzsaure Salz des Diamidopseudocumols in farblosen Nadeln ab.

Die wässerige Lösung dieses Salzes wurde mit Na O H versetzt und die gefällte freie Base mit Aether extrahiert. Beim Verdampfen des Aethers im Vacuum schieden sich schöne farblose Krystalle aus, die an der Luft sich rasch gelb färbten und verharzten. Die Analyse des salzsauren Salzes ergab: 0,1150 g Substanz gaben 0,1455 g Ag Cl=0,03607 Cl.

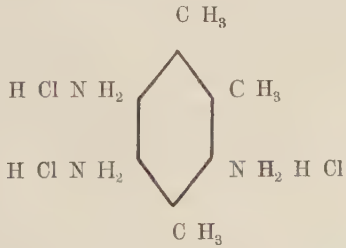
Berechnet für C_6 H $(CH_3)_3$ $(NH_2)_2$ 2H Cl	Gefunden
Cl 31,57 Prozent	Cl 31,36 Proz.

3. Triaminopseudocumol.

Das Triaminopseudocumol war bisher noch unbekannt. Es wurde in analoger Weise, wie das Diaminopseudocumol dargestellt.

5 g Trinitropseudocumol wurden in 15 ccm Eisessig gelöst, dann wurden 50 ccm H Cl von 33 Prozent und 23 g Zinnspähne hinzugefügt. Bald begann die Reaktion und wurde unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade immer heftiger, wobei sich die Zinnspähne lösten und die Flüssigkeit immer klarer wurde. Als alles Zinn gelöst war wurde das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser gestellt, wobei sich schöne glänzende Blättchen des Zinndoppelsalzes, ausschieden.

Diese Krystalle wurden durch ein Filtriertuch von der Mutterlauge befreit und dann in $^1/_2$ Liter Wasser gelöst. In die Lösung wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch der Zinn gefällt wurde. Das Schwefelzinn wurde schnell in ein mit CO_2 gefülltes Gefäss filtriert und das Filtrat rasch im CO_2—Strom destilliert, wobei das Wasser überging und beim Erkalten im Rückstand sich schöne weisse Nadeln abschieden, welche aus dem salzsauren Salz der Triaminobase.



bestanden.

Aus diesem Salz wurde die Base mit Na O H gefällt und rasch mit Aether extrahiert. Sie ist sehr zersetzlich.

Die Analyse des salzsauren Salzes ergab:
0,1372 g Substanz ergaben 0,2122 g AgCl = 0,0525 g.

Berechnet für $C_6(CH_2)_3(NH_2)_3\ 3\,HCl$	Gefunden
Cl 38,67 Prozent	38,51 Prozent

4. Hydrazopseudocumol und Azopseudocumol.

Hydrazopseudocumol und Azopseudocumol wurden bereits von Pospechow[36]) dargestellt. Bei der Nachprüfung konnten seine Angaben über die Darstellungsweise und Eigenschaften bestätigt werden.

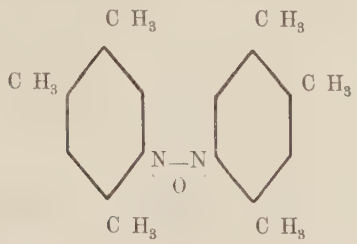
5. Azoxypseudocumol.

Dieser Körper war bisher noch unbekannt. Azoxypseudocumol wurde in folgender Weise dargestellt.

10 g metallisches Natrium wurden in kleinen Stückchen allmählich zu 100 g Methylalkohol zugesetzt, der sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befand. Durch zeitweisses Kühlen wurde die heftige Reaktion verringert. Als alles Natrium gelöst war, wurden allmählich 6 g Mononitropseudocumol zugefügt und einige Stunden gekocht. Danach wurde der überschüssige Methylakohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt, worauf ein harzartiges Produkt sich abschied. Durch öfteres Kochen mit Tierkohle krystallisierte aus der heissen alkoholischen Lösung der Körper in schwach gelb gefärbten Nadeln aus.

[36]) K. 19, 116.

Derselbe hat wahrscheinlich folgende Konstitution:



Der Schmelzpunkt betrug 66° C.

0,0879 g Substanz gaben 0,00882 g N.

Berechnet für $C_6 H_4 (CH_3) N_2 O C_6 H_2 (CH_3)_3$ Gefunden

N 9,92 Prozent N 10,04 Proz.

6. Versuch zu einer Semidinumlagerung des Hydrazopseudocumols.

5 g Hydrazopseudocumol wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, 2 g Zinnchlorür und einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt. Das gut durchgeschüttelte Gemisch wurde dann 7 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde mit Wasserdampf destilliert um es vom Alkohol zu befreien. Dann wurde filtriert, das Filtrat mit Soda neutralisiert, und die Lösung mit Aether geschüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb ein krystallinischer, farbloser Körper zurück, dessen Schmelzpunkt und Eigenschaften mit denen des Pseudocumidins übereinstimmten. Statt einer Umlagerung war demnach Reduktion und eine Spaltung eingetreten.

Ebensowenig gelang die Darstellung eines Hydroxylaminderivats durch Reduktion von Monitropseudocumol mit Zinkstaub und Salmiaklösung, sondern es entstand hiebei ebenfalls nur Pseudocumidin.

VI.

Ueber die neben Pseudocumolsulfosäure gefundenen festen Sulfosäuren.

Aus den Mutterlaugen der reinen Pseudocumolsulfosäue schieden sich nach längerem Stehen Krystalle aus, welche Blättchen bildeten und mit den grossen derben Krystallen der Pseudocumolsulfosäure nicht identisch waren.

Es wurde zunächt nach der oben angeführten Methode aus dieser Sulfosäure der Kohlenwasserstoff abgespalten. Letzterer wurde dreimal fraktioniert, wobei zwei Hauptmengen bei 164° C und bei 171° C übergingen; die übrigen Fraktionen waren nur in geringen Mengen vorhanden.

Der bei 164° C übergehendende Anteil wurde analysiert.

Analyse: 0,1631 g Substanz ergaben 0,5342 g CO_2 und 0,1791 g H_2O.

Berechnet für C_9H_{12}	Gefunden
C 90,00 Prozent	89,38 Prozent
H 10,00 „	12,21 „

Es kann also dieser Körper der Formel C_9H_{12} entsprechen. Man könnte annehmen, dass es Mesitylen ist, aber die Nitrierung gab einen Mononitrokörper der der nicht konstant siedete. Vielleicht ist es ein Ge-

Zusammenfassung.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind folgende: Die einfache Darstellung des chemisch reinen Pseudocumol beruht darauf, dass man aus der rohen festen Sulfosäure durch Umkrystallisieren reine Pseudocumolsulfosäure dargestellt, welche in schönen, grossen Tafeln auskrystallisiert. Letztere liefert mit überhitztem Wasserdampf unter den obigen Bedingungen reines Pseudocumol. Die so erhaltene Ausbeute an Sulfosäure und an den daraus abgespaltenem Pseudocumol ist so befriedigend, dass diese Methode mit Vorteil zur Herstellung des Pseudocumols benutzt werden kann.

Aus 1 Liter Teeröl vom Siedepunkt 160—170° kann man in einen Zeitraum von 4 Tagen 150 g reines Pseudocumol erhalten.

Das so erhaltene Produkt wurde in allen seinen Eigenschaften mit dem auf synthetischem Wege dargestellten Pseudocumol völlig übereinstimmend gefunden.

Bei der Chlorierung wurden das Monochlor — und Trichlorpseudocumol hergestellt.

Bei der Nitrierung des Pseudocumols wurden die günstigsten Bedingungen für die Darstellung von Mononitrokörper gefunden.

Das Trinitropseudocumol konnte weder oxydiert noch chloriert werden.

Nachtrag:

Auf Seite 27, Zeile 3 unter Analyse:

0,1026 g Substanz gaben 0,0087 g N.

Berechnet für $C_9 H_{11} NO_2$	Gefunden
N 8,48 Prozent	8,52 Prozent

Auf Seite 28, Zeile 1 unter Analyse:

0,1064 g Substanz gaben 0,0056 g N.

Berechnet für $C_6 H_2 (CO_2 H)_3 NO_2$	Gefunden
N 1,97 Prozent	5,26 Prozent.

Auf Seite 42, Zeile 3 unter Zusammensetzung:

0,219 g Substanz ergaben 0,0342 g N.

N 15,61 Prozent.

misch von isomeren Körpern z. B. Hemellithol, oder Aethyltoluol. Letzteres ist wahrscheinlicher.

Es wurde nun versucht, diesen flüssigen Monnonitrokörper zu fraktionieren. Bei 12—15 mm Druck wurden folgende Fraktioneu erhalten.

I. 123—125° C.
II. 125—130° C.
III. 130—135° C.

Wegen der geringen Mengen der Fraktionen war es zweckmässig, dieselben weiter zu nitrieren, um feste Körper zu erhalten. Dies wurde ausgeführt und die von den einzelnen Anteilen durch Umkrystallieren erhaltenen Körper mit gleichem Schmelzpunkt zusammengenommen. Auch durch öfteres Umkrystallisieren konnte man keinen einheitlichen Schmelzpunkt erhalten. Der Schmelzpunkt war zwischen 159—167° C.

Der bei 171° C siedende Kohlenwasserstoff wurde ebenfalls auf Mononitrokörper verarbeitet, welche jedoch keinen konstanten Siedepunkt hatten.

Die Fraktionen im Vacuum bei 12—15 waren folgende:

I. 132—135° C.
II. 135—140° C.
III. 140—145° C.
IV. 145—151° C.

Von den daraus hergestellten Trinitrokörpern gelang es, einen durch oftmaliges Umkrystallisieren so rein zu erhalten, dass der Schmelzpunkt 169° C ziemlich konstant blieb. Dieses Produkt wurde analysiert.
0,1548 Substanz ergaben 0,2526 g C O_2. 0,0541 g H_2 O.

Folglich wäre die Zusammensetzung:

C 44,55 Prozent

H 4,10 Prozent O=35,74 Prozent

Diesem Resultat würde die Formel $C_{10}\ H_{11}\ (NO_2)_3$ entsprechen es wäre eventuell das noch unbekannte Trinitroisobutylbenzol.

Diese Versuche zeigen also, dass die rohe feste Sulfosäure neben der Pseudocumolsäure noch die Sulfosäure anderer Kohlenwasserstoffe enthält.